

RL: USES (Uses)

(charge generating agent, for electrophotog. photoconductor, with improved smoothness and wear resistance)

IT 68189-23-1

RL: USES (Uses)

(charge transporting agent, for electrophotog. photoconductor, charge generator in, rhodanine-modified polymer as)

IT 79-41-4, uses and miscellaneous 1592-20-7, p-Chloromethylstyrene
4748-78-1, p-Ethylbenzaldehyde 5718-83-2, 3-Carboxymethylrhodanine
13037-55-3 124347-15-5 124347-16-6

RL: RCT (Reactant)

(reaction of, charge generating agent from, for electrophotog. photoconductor)

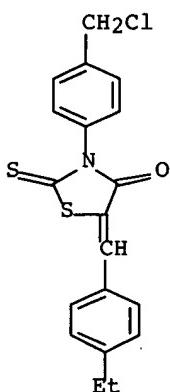
IT 124347-16-6

RL: RCT (Reactant)

(reaction of, charge generating agent from, for electrophotog. photoconductor)

RN 124347-16-6 HCPLUS

CN 4-Thiazolidinone, 3-[4-(chloromethyl)phenyl]-5-[(4-ethylphenyl)methylene]-2-thioxo- (9CI) (CA INDEX NAME)



L3 ANSWER 18 OF 23 HCPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1990:28125 HCPLUS Full-text

DN 112:28125

TI Manufacture of rhodanine-containing charge-generating material

IN Nishiguchi, Toshihiko; Hayata, Hiromi

PA Mita Industrial Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM G03G005-06

ICS C08F008-34; G03G005-07

CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

Section cross-reference(s): 28, 35

FAN.CNT 1

PATENT NO.

KIND DATE

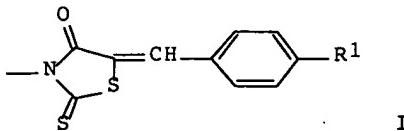
APPLICATION NO. DATE

----- ----- ----- ----- -----

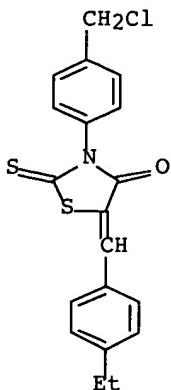
PI JP 01172836
GI

A2 19890707

JP 1987-331585 19871226

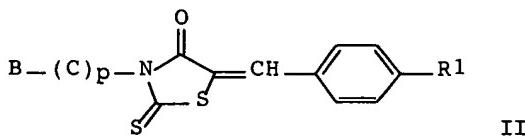
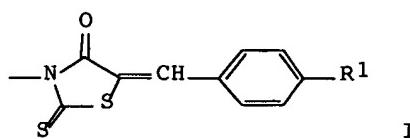


- AB The title charge generator comprising a chain mol. polymer regularly branched with a rhodanine group I ($R_1 = OH, C_1-6$ alkyl) is prepared by polymerization, in the presence of a radical initiator, of a monomer from BA_p-I ($B =$ reactive substituent; $A =$ divalent organic group; $p = 0, 1$) and a reactive group-substituted monomer. The material, having improved film-forming property and creating carriers in visible ray, is useful for an electrophotog. photoconductor. Thus, 3-carboxymethylrhodanine and p-ethylbenzaldehyde were treated to give 3-carboxymethyl-5-(p-ethylbenzylidene)rhodanine, which was treated with p-chloromethylstyrene to give a monomer then polymerized in the presence of AIBN in THF to give the title charge generator. Then, a composition comprising the charge generator, diethylaminobenzaldehyde 1,2-diphenylhydrazone, and THF was applied onto an Al sheet and heated to give an electrophotog. photoconductor.
- ST charge generating agent rhodanine polymer; electrophotog photoconductor rhodanine polymer
- IT Electrophotographic photoconductors
(charge generator for, rhodanine-containing polymer as .)
- IT 68189-23-1
- RL: USES (Uses)
(charge transport agent, for electrophotog. photoconductor wit charge generator from rhodanine-containing polymer)
- IT 124331-33-5P 124331-35-7P 124331-37-9P
- RL: PREP (Preparation)
(preparation of, charge generating agent, for electrophotog. photoconductor)
- IT 79-41-4, uses and miscellaneous 920-46-7, Methacryloyl chloride
1438-16-0, 3-Aminorhodanine 1592-20-7, p-Chloromethylstyrene
4748-78-1, p-Ethylbenzaldehyde 5718-83-2, 3-Carboxymethylrhodanine
124347-15-5 124347-16-6 124353-38-4 124353-79-3
- RL: RCT (Reactant)
(reactions of, charge generating agent from, for electrophotog. photoconductor)
- IT 124347-16-6
- RL: RCT (Reactant)
(reactions of, charge generating agent from, for electrophotog. photoconductor)
- RN 124347-16-6 HCAPLUS
- CN 4-Thiazolidinone, 3-[4-(chloromethyl)phenyl]-5-[(4-ethylphenyl)methylene]-2-thioxo- (9CI) (CA INDEX NAME)



L3 ANSWER 19 OF 23 HCPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 1990:28123 HCPLUS Full-text
 DN 112:28123
 TI Electric charge generating materials and their preparation
 IN Nishiguchi, Toshihiko; Hayata, Hiromi
 PA Mita Industrial Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM G03G005-07
 ICS G03G005-06
 CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
 Section cross-reference(s): 37
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	-----	-----	-----	-----
PI JP 01156752	A2	19890620	JP 1987-316462	19871214
GI				



⑪ 公開特許公報 (A)

平1-172836

⑫ Int.Cl.

G 03 G 5/06
C 08 F 8/34
G 03 G 5/07

識別記号

330
MHQ
101

庁内整理番号

7381-2H
7311-4J
7381-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)7月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 電荷発生材料およびその製法

⑮ 特願 昭62-331585

⑯ 出願 昭62(1987)12月26日

⑰ 発明者 西口 年彦 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内

⑱ 発明者 早田 浩美 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内

⑲ 出願人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

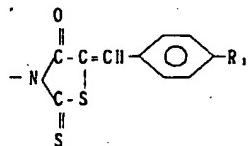
明細書

1. 発明の名称

電荷発生材料およびその製法

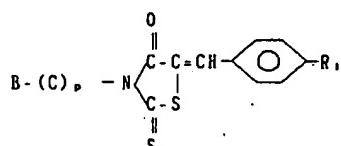
2. 特許請求の範囲

(1) 鎖状高分子の側鎖に規則的に下記構造式の
ローダニン誘導体



(式中 R_1 は炭素数1~6の低級アルキル基、水酸基を示す) を有している電荷発生材料。

(2) 下記一般式



(式中 B は反応性を有する置換基、 (C) は2価の有機基、 R_1 は炭素数1~6の低級アルキル

基、水酸基、 P は0または1を示す) で表されるローダニン誘導体と、反応性を有する置換基を具備した単量体とを、反応させて得られたモノマーをラジカル開始剤存在下で重合させることを特徴とする電荷発生材料の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真感光体などに用いる電荷発生材料、とくに可視光でキャリアを生成するとともに成膜性に優れた電荷発生材料およびその製法に関する。

(従来技術)

有機光導電性化合物を用いた実用的なデバイスとしては電子写真感光体がある。このような有機光導電性化合物のうち、ポリビニルカルバゾール(PVCl_2)等の高分子系の光導電性物質は成膜性が高く、電子写真感光体のように広面積を必要とするデバイスに適している。しかし、これらの高分子系の物質は、いずれも主鎖または側鎖に大きな芳香環や複素環を有しており、 π 電子系の連

なりを利用して紫外光の吸収で励起された励起子の解離によって生じたキャリアが移動して光導電性が得られるものであるので、可視光領域ではキャリアの発生効率が低く、そのため電荷輸送材料として利用されるか、あるいは有機顔料、染料など可視光に感度を有する物質とともに利用されることが多い。また、ヒドラゾン誘導体等の低分子系の光導電性物質は電気伝導性は高いが可視光領域のキャリア発生効率は高分子系と同様に低く、また成膜性も無いため、電荷輸送材料として、樹脂や前述の増感剤とともに用いられ感光体の作成に利用される。一方、可視光領域に吸収域を有しキャリアの発生効率の高い物質として有機顔料、染料がある。これらの物質は電気伝導性、成膜性がほとんど無いため電荷発生材料として樹脂に分散させたり、前述の電荷輸送材料に分散させたりして用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

前述したように、光導電性高分子は可視光に対して導電性を示さず、またヒドラゾン誘導体等の

低分子導電性化合物はキャリアを発生しないため電子写真感光体として用いる場合には単独で使用することができず可視光に感光性や増感性を有する染料、顔料の添加が必要である。従ってこれらの方針はいずれも顔料の結着樹脂中の分散が必要であるため、その分散方法、分散液安定性等に問題があった。

即ち、結着樹脂中に溶剤に不溶な顔料を均一に分散することは難しく、また、分散液の安定性に問題があるため塗布液の寿命が短くなる等の問題点があった。

さらに、顔料は凝聚体であるために顔料製造工程の条件の差が作成する感光体の電子写真特性に大きく影響する。それを解決するための顔料の物理制御に技術的課題があった。

従って、本発明の目的は可視光でキャリアを生成するとともに、成膜性に優れた電荷発生材料およびその製法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

即ち、本発明によれば鎖状高分子の側鎖にロー-

グニン誘導体を規則的に具備した電荷発生材料が提供される。さらに、反応性を有する置換基を具備した单量体に、反応基を有する置換基を具備したローダニン誘導体を結合させて得られたモノマーを出発材料として、ラジカル開始剤存在下に重合させることを特徴とする電荷発生材料の製法が提供される。

(作用)

本発明の可視光でキャリアを発生させる重合体は、分子鎖にローダニン環とローダニン環の5位にベンジリデン基を有する。上記重合体はローダニン環部が電子受容体、ベンジリデン部が電子供与体と考えられ、分子内電荷移動型錯体を形成して発色する。つまり、基底状態の電子供与体に非局在化していたπ電子が基「=C=C H-」を通じて電子受容体の空軌道に遷移する際に光エネルギーを吸収して発色する。光キャリアは、この光励起により発生する。

さらに、光キャリアを発生させる本発明の電荷発生材料は、それ自身で重合体となっているため

成膜性や透光性に優れている。

また、鎖状高分子の側鎖に規則的にローダニン誘導体を有しており、隣接ローダニン誘導体が近距離にあるため、次々とローダニン誘導体にホール状態を受け渡すことができキャリア輸送能も発生する。

さらに、キャリア輸送能を向上させるために本発明の電荷発生材料は例えば、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ピラゾリン誘導体のようなホール輸送剤を組み合わせることが好ましく、重合体で発生した光キャリアを重合体中に相溶させたホール輸送剤を通して移動可能なポリマー型の光導電性材料とすることができるものである。

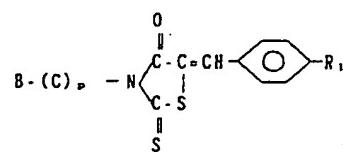
この場合、光導電性材料そのものに顔料等を分散させていないので成膜性はもとより透光性並びに安定性に優れた光導電性材料となるのである。

(発明の好適態様)

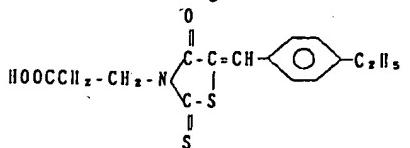
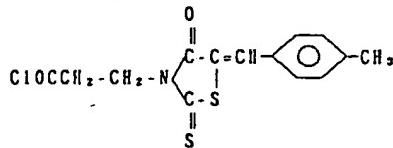
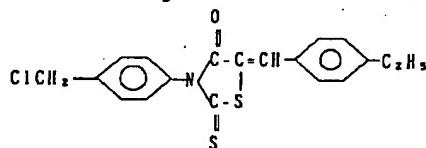
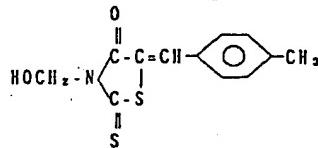
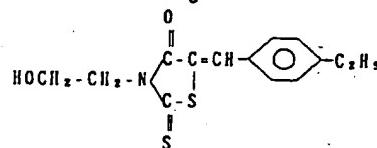
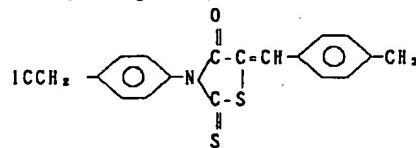
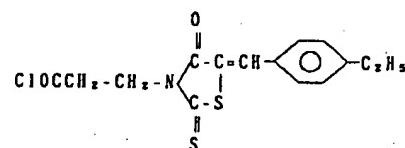
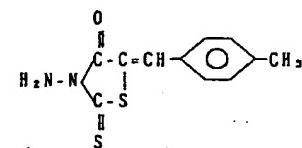
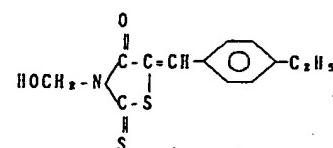
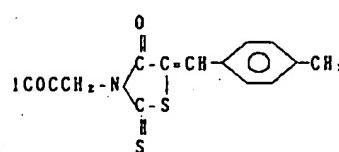
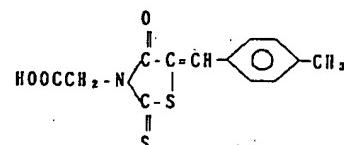
本発明の重合体としての電荷発生材料は、反応性置換基を具備したローダニン誘導体を、反応性

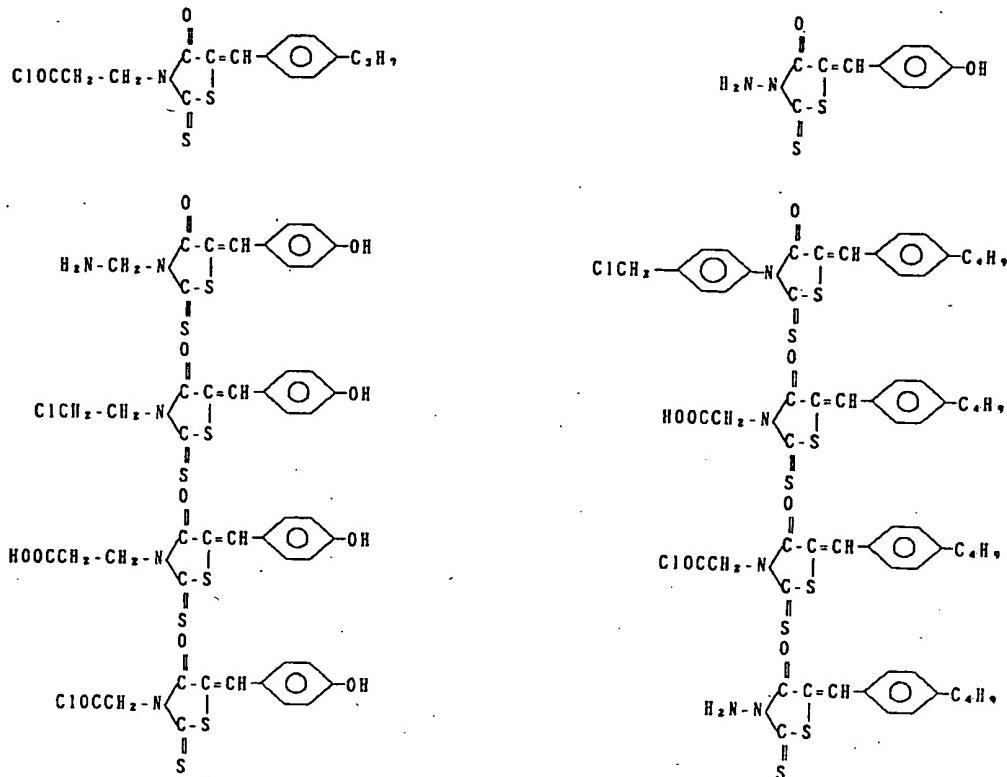
を有する置換基を具備した单量体に結合させ、上記モノマーを開始剤を用いて重合させて得る。かかる重合体の成分であるローダニン誘導体は、下記一般式

(以下余白)



(式中 B は反応性を有する置換基、(C) は 2 倍の有機基、R₁ は低級アルキル基、水酸基、P は 1 または 2 を示す) で表される。(C) は炭素数 4 以下のアルキレン基、フェニレン基等のアリレン基、カルボニルオキシエチル、カルボニルオキシプロピル基等のカルボニルオキシアルキレン基が例示される。R₁ には、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ベンチル、ヘキシル基等の低級アルキル基が例示される。具体的には、

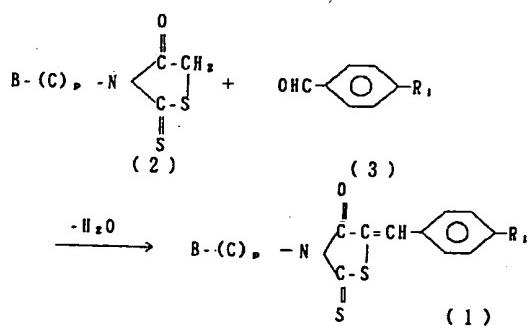




上記具体例に示すように反応性置換基 B として

は、 $-COOH$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-OH$ 、 $-COCl$ 、 $-NH_2$ 等が例示される。

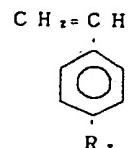
これらのローダニン誘導体は、種々の方法、例えば下記反応式により合成することができる。



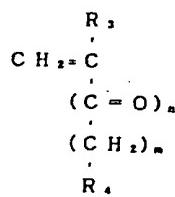
(式中 B 及び (C)、p、R₁ は前記と同じ)

すなわち、ローダニン誘導体は (2) で表される 3-置換ローダニンと、(3) で表される P-置換ベンズアルデヒドを等モル反応させることにより得ることができる。

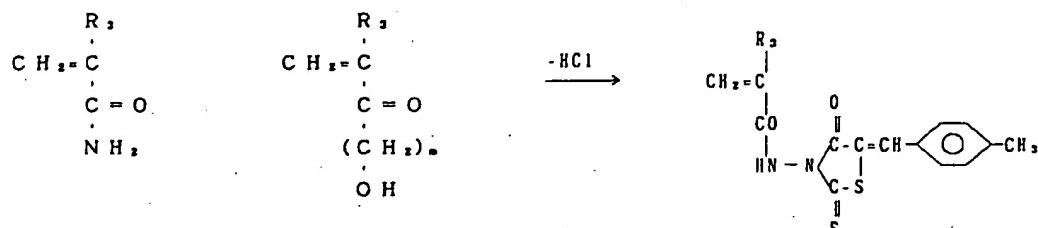
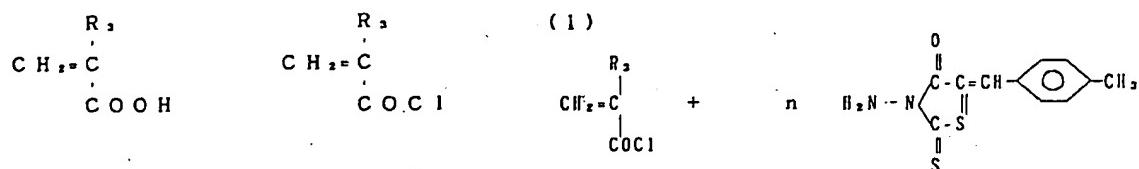
上述したローダニン誘導体を結合させる反応性を有する置換基を具備した単量体としては下記一般式、



(式中 R_2 は $-CH_2Cl$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-COOH$ を示す) で表されるスチレン系单量体、

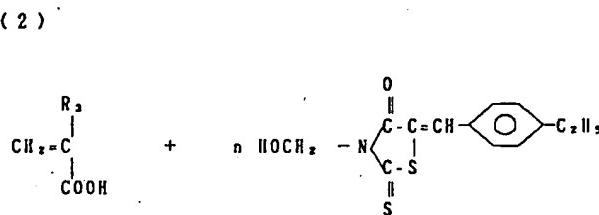


(式中 R_3 は水素原子又はメチル基、 R_4 は反応性を有する置換基 $-COOH$ 、 $-COCl$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、n は 0 または 1、m は 0 ~ 3 の整数を示す) で表されるエチレン系单量体 例えば下記式

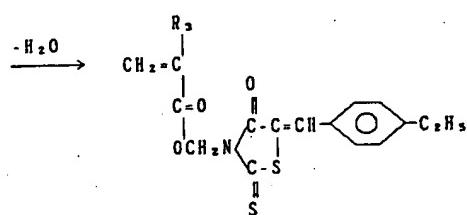


で表されるアクリルまたはメタクリル系单量体が
例示される。

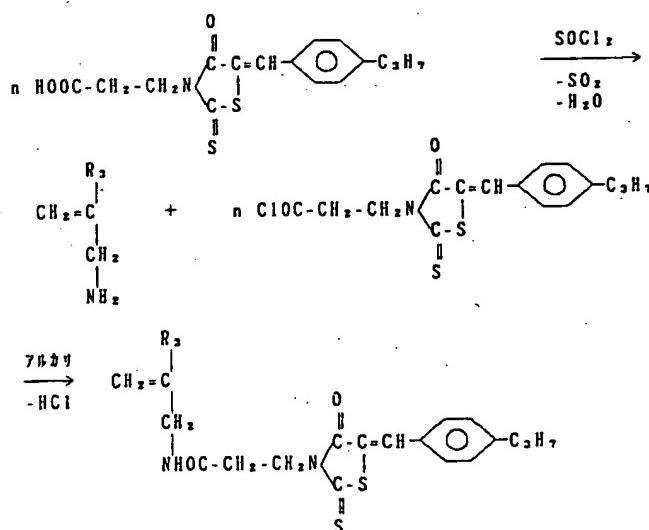
前記单量体とローダニン誘導体との反応は、例
えば下記反応によって達成される。



(以下余白)

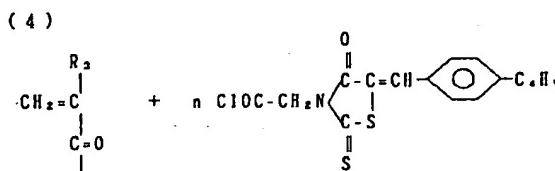


(3)



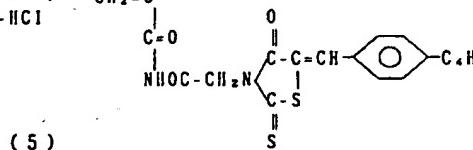
7%カリ

-HCl

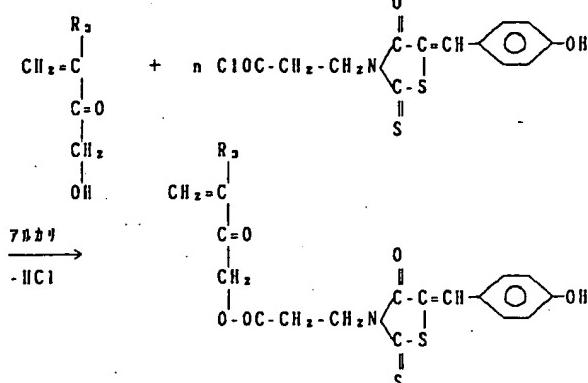


7%カリ

-HCl



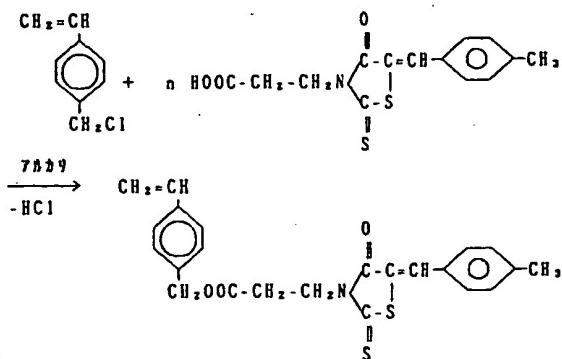
(4)



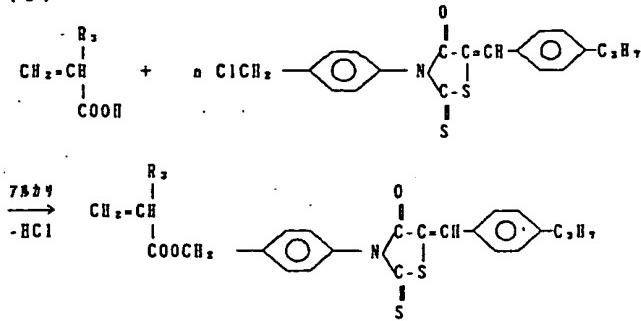
7%カリ

-HCl

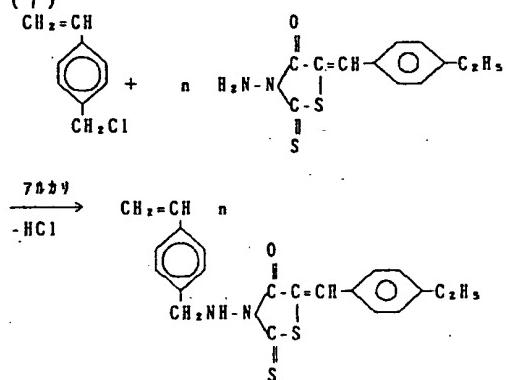
(6)



(8)



(7)



アルカリとしては、ビリジン、トリエチルアミン等が例示される。

本発明の鎖状高分子の側鎖に規則的にローダニン誘導体を有した電荷発生材料は、鎖状高分子の側鎖にローダニン誘導体を結合させることによって得ることも可能であるが、上記単量体の重合体および共重合体によって得る方が確実である。

これは、テトラヒドロフラン、ベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジクロルメタン等の溶媒中アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物や、過

酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、t-アブチルヒドロペルオキシド、過酸化ラウロイル等の過酸化物等のラジカル開始剤存在下に加熱することによって容易に重合させるものである。

ラジカル開始剤濃度は、前期単量体のモル数に対して、0.01～0.1モル%であることが好ましい。重合温度は用いるラジカル開始剤の種類によって異なるが、通常30～100℃が好ましい。また、重合時間は20～50時間が好ましい。得られる重合体の分子量は、単量体濃度、ラジカル開始剤濃度および重合温度を選ぶことによって10,000～40,000の範囲に広く調節することができる。

(発明の効果)

本発明による重合体は、可視光でキャリアを発生するので従来公知のPVC等の高分子系の光導電性物質の様に可視光増感の必要性がないため電荷発生顔料と組み合わせて用いなくてもよく、また必要に応じてヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ピラゾリン誘導体等従来公知の

電荷輸送材料と容易に固溶体を形成する。

従って、溶媒に溶解し塗布するだけで分子分散された均一な薄膜が容易に作成できる。

更に、高分子化合物であるので低分子化合物に比べて衛生的害が少ない。

(実施例)

以下に、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。

実施例1

(ローダニン誘導体の合成)

3-カルボキシメチル-5-(P-エチルベンジリデン)ローダニンの合成

3-カルボキシメチルローダニン1.9.1gと、P-エチルベンズアルデヒド1.7.7gをDMP中、100℃で反応させた。3時間後、反応溶液を水に加え、得られる沈殿を水洗後、アセトンで再結晶することにより上記化合物を得た(収率87%)。

(ローダニン誘導体を結合した単量体の合成)

3-(P-ビニルベンジル)-5-(P-エチ

ルベンジリデン) ローダニンの合成

P-クロルメチルスチレン 1.5. 2 g と 3-カルボキシメチル-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニン 3.5 g と トリエチルアミン 1.2 ml を 100 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、90°C で 3 時間反応させる。

反応後、反応溶液を水中に注ぎ生じた沈殿を水洗後、アセトンで再結晶することにより上記単量体を得た。

〔溶液重合〕

3-(P-ビニルベンジル)-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニン 4.7 g に重合開始剤として α , α' -アゾビスイソブチロニトリル 6 mg、溶媒としてテトラヒドロフラン 5 ml を加え、上記混合物を溶解後重合管に仕込み脱気を数回繰り返し封管法により十分真空状態としてアイブルを作成した。

これを 60°C 恒温槽に 30 時間浸漬して反応させ 4.4 g の本発明の電荷発生材料を得た。

(感光材料の調製)

3.0. 7 g を 100 ml のビリジン中 80°C で 3 時間反応させる。反応後、溶液を水中に注ぎ生じた沈殿をアセトンで再結晶することにより上記単量体を得た。

〔溶液重合〕

上記より得られた単量体 3.6 g を用いる以外は、前記実施例 1 と同様にして本発明の電荷発生材料 3.3 g を得た。

電荷発生材料を上記化合物とした以外は、実施例 1 と同様にして感光体を作成した。

実施例 3

(ローダニン誘導体の合成)

3-(P-クロルメチルフェニル)-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニンの合成

前記実施例 1 の 3-カルボキシメチルローダニンに変えて、3-(P-クロルメチルフェニル) ローダニンを用いて、前記実施例 1 と同様にして上記化合物を得た(収率 70%)。

(ローダニン誘導体を結合した単量体の合成)

3-(P-メタクリル酸メチルフェニル)-5-

得られたローダニン誘導体を側鎖に担持した電荷発生材料 7 重量部、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 1, 2-ジフェニルヒドラゾン 3 重量部を THF 100 重量部に溶解し、アルミニート上にドクターブレードを用いて塗布し、100°C で 30 分間乾燥し、20 μm の電子写真感光体を作製した。

実施例 2

(ローダニン誘導体の合成)

3-アミノ-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニンの合成

上記実施例 1 の 3-カルボキシメチルローダニンに変えて、3-アミノローダニンを用いて前記実施例 1 と同様にして上記化合物を得た(収率 73%)。

(ローダニン誘導体を結合した単量体の合成)

3-メタクリルアミド-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニンの合成

メタクリル酸クロライド 1.0. 5 g と 3-アミノ-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニン

- (P-エチルベンジリデン) ローダニンの合成

メタクリル酸 8.6 g と 3-(P-クロルメチルフェニル)-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニン 4.1. 2 g と トリエチルアミン 1.2 ml を 100 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、100°C で 3 時間反応させる。反応後、溶液を水中に注ぎ生じた沈殿をアセトンで再結晶することにより上記単量体を得た。

〔溶液重合〕

上記より得られた単量体 4.5 g を用いる以外は、前記実施例 1 と同様にして本発明の電荷発生材料 4.3 g を得た。

電荷発生材料を上記化合物とした以外は、実施例 1 と同様にして感光体を作成した。

電子写真感光体の評価

上記電子写真感光体の帯電特性、感光特性を調べるため、静電複写紙試験装置(川口電機社製、SP-428型)を用いて、+6.0 kV の条件下で 5 秒間コロナ放電を行うことにより、前記各感光体を正に帯電させ、この時の表面電位 V_s を測

定した。次いで、タングステンランプを用いて、感光体表面の照度が 20 lux になるように調整すると共に、タングステンランプにより露光し、上記表面電位 V_0 が $1/2$ となるまでの時間を求め、半減露光量 $E^{1/2}$ を算出した。

各感光体の帶電特性および感光特性の測定結果を表 1 に示す。

表 1

	V_0	$E^{1/2}$ (lux · sec)
実施例 1	750	5.6
実施例 2	705	6.5
実施例 3	680	6.0

表 1 からわかるように本発明の電荷発生材料を用いた感光体は帶電性に優れ、半減露光量も小さく、良好な電子写真特性を示した。

特許出願人 三田工業株式会社